ZUR

CHEMISCHEN KENNTNIS

DES

DAMMARHARZES.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE.

EINER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

BERNHARD GRAF

AUS KARTHAUSE (SACHSEN).

BERLIN 1889.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0109

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger durchgeführt.

Zur chemischen Kenntnis des Dammarharzes.

Die erste Kenntnis vom Dammarharz liefert eine Beschreibung von Rumphius auf Amboina (Molukken), welche schon Ende des 17. Jahrhunderts verfafst wurde. In Europa wurde dasselbe jedoch erst seit dem 2. Jahrzehnt dieses Jahrhunderts eingeführt und ist erst seit dieser Zeit Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen.

Es sind hier die Arbeiten von Bilz[1] und Schrötter[2] zu nennen, welche schon vor längerer Zeit ausgeführt worden sind und sich in der Hauptsache blofs mit dem Studium der morphologischen und physikalischen Eigenschaften des Dammarharzes befassen. Mehr auf die chemische Zusammensetzung Rücksicht nehmend sind die Untersuchungen von Dulk[3] und Franchimont.[4] Es sollen aus diesem Grunde auch die Resultate derselben hier in Kürze aufgeführt werden.

Nach Dulk bleibt bei der Behandlung des Dammars mit heifsem Alkohol von 80° als Rückstand ein reiner Kohlenwasserstoff ($C_{45}H_{72}$) (Dammaryl). In der Lösung findet sich Dammarylsäure ($C_{36}H_{60}O_3$) welche bei ungefähr 60° schmilzt. Absoluter Alkohol löst Dammarin oder wasserfreie Dammarylsäure $C_{40}H_{64}O_3$, ein ebenfalls bei 60° schmelzendes Harz.

Beim Erwärmen des Dammars mit Äther bleibt das bei 215° schmelzende Dammarylhalbhydrat $(C_{10}H_{16})_8(OH)_2$ zurück. Die nicht näher beschriebenen Verbindungen $(C_{10}H_{16})_4(OH)_2$ und $(C_{10}H_{16})_2(OH)_2$ will derselbe durch Behandlung des Dammaryls mit Wasserdampf von

---

[1] Neues Journ. d. Pharm. v. Trommsdorff 20, p. 37.

[2] Poggend. Annalen 59, p. 72.

[3] Journ. f. prakt. Chemie 45, p. 16.

[4] Fehling, Handwörterbuch d. Chemie, Bd. II.

110° erhalten haben. Die Angaben Franchimont's stimmen im wesentlichen mit den Resultaten Dulk's oberein. So ist nach ihm im Dammarharz ebenfalls ein reiner Kohlenwasserstoff, von der Formel $C_{10}H_{16}$, vorhanden, den er durch Ausziehen des Harzes mit absolutem Alkohol als Rückstand erhalten hat.

Indem Franchimont die Auflösung des Dammars in absolutem Alkohol anhaltend mit weingeistiger Ätzkalilösung erwärmte, dann mit Wasser verdünnte, erhielt er das Salz $C_{36}H_{38}O_5K_2$ als amorphen Niederschlag. Durch dieselbe Behandlung stellte er auch Salze mit der oben genannten Dammarylsäure dar. Durch Auskochen des Dammars mit konzentrierter Essigsäure will Franchimont eine krystallisirte Verbindung erhalten haben, die er aber nicht näher beschreibt.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Hilger, unternahm ich es, weitere Beiträge zur chemischen Kenntnis des Dammarharzes zu liefern. Da die bisherigen Untersuchungen meist Sorten von unbestimmter botanischer Abstammung betrafen, verschaffte ich mir Proben von verschiedenen Handelshäusern Deutschlands, um von vornherein zu sehen, ob dieselben in morphologischer und physikalischer Beziehung weit auseinandergehende Eigenschaften zeigten.

Zur Untersuchung gelangten nur Sorten ostindischen Ursprungs (Dammara orientalis Don., Pinus Dammara Willd.), welche ausschliefslich im Handel vorkommen; und zwar Borneo (2 Sorten), Batavia (1 Sorte), Singapore (2 Sorten). Morphologisch entsprachen sie sämtlich, abgesehen von gröfserer oder geringerer Reinheit, den in unseren pharmakognostischen Werken gemachten Angaben. Es waren gelbliche, klar durchsichtige Stücke oder Körner von sehr verschiedener Gröfse. Sie besafsen nur geringe Härte, waren sehr spröde und liefsen sich leicht zu einem feinen weifsen Pulver zerreiben. Das spez. Gewicht schwankte zwischen 1,03 und 1,12. Die Schmelztemperatur lag bei 145° bis 150°. Das Harz zeigte sich vollständig geruchlos und frei von ätherischem Öl.

Einer eingehenden Untersuchung wurden nun die verschiedenen Sorten bezüglich ihrer Löslichkeit unterzogen und hierzu Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und wasserfreie Essigsäure verwendet. Es stellte sich hierbei heraus, dafs auch gegen Lösungsmittel das Verhalten der verschiedenen Sorten ein ziemlich gleichartiges ist. Die geringen Abweichungen, welche konstatiert

wurden, erwiesen sich bei allen Sorten gegen diese sechs Lösungsmittel als gleichmäfsig und mufsten somit auf die verschiedene Reinheit der Sorten zurückgeführt werden.

Bei keiner der fünf vorgenannten Proben wurde also eine hervortretende Verschiedenheit im Verhalten gegen Lösungsmittel bemerkt, die zu einer ferneren eingehenden Untersuchung berechtigt hätte. Von Bedeutung war es nur noch, zu erfahren, ob die durch die vorschiedenen Lösungsmittel bewirkten Auszüge irgend einen krystallisierbaren Stoff enthielten, und wurden deshalb sämtliche Lösungen zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Das Resultat war bei der ganzen Versuchsreihe ein negatives. Auch aus Eisessig, mit welchem Franchimont Krystalle erhalten haben will, die er übrigens nicht näher beschreibt, kamen nur ölige und harzige Massen ohne die Spur eines Krystalles zur Abscheidung.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde nun davon abgesehen, eine weitere Untersuchung mit Hilfe von Lösungsmitteln anzustellen. Es wurde vielmehr für zwecklos erachtet, auf diesem früher betretenen Wege aus dem Dammar Stoffe zu isolieren, die sowohl in der Art ihrer Darstellung als auch in ihrer äufseren Erscheinung keine Gewähr für ihren Charakter als chemische Individuen boten. Eigene in dieser Richtung vorgenommene Versuche bestätigten diese Auffassung. So geben die alkoholischen Auszüge je nach der Konzentration des Alkohols, nach der Temperatur desselben und nach der Länge der Einwirkung verschiedene Produkte, von denen keines krystallisiert erhalten werden kann. Es ist also wohl ziemlich willkürlich, diese amorphen Körper als chemische Individuen anzusehen und sie einfach mit Säure, Säurehydrat, Halbhydrat etc. zu bezeichnen. Von Interesse bei dieser Art der Untersuchung war nur, dafs es möglich sein soll, einen reinen Kohlenwasserstoff aus dem Dammar abzuscheiden. Sowohl Dulk als Franchimont wollen ihn als Rückstand erhalten haben, indem sie das Harz mit Alkohol extrahierten. Nach Dulk hat er die Formel $C_{45}H_{72}$, nach Franchimont: $C_{10}H_{16}$.

Es wurde vor allem zur Entscheidung dieser Frage folgender Versuch gemacht:

50 g des feingepulverten Harzes wurden mit reinem Sand vermischt und in einem Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol von 90 Proz. extrahiert. Der Rückstand wurde dann noch mit heifsem Alkohol auf dem Filter ausgewaschen, bis ein Versuch zeigte, dafs nichts mehr in

Lösung ging, und dann der in Alkohol unlösliche Teil durch Behandeln mit Benzol, in welchem er vollständig löslich war, von den Unreinigkeiten des ursprünglichen Harzes befreit. Er wurde dann durch Trocknen bei 100° als rein weifser, fast geruchloser Körper erhalten.

Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	85,19	85,36	85,25	85,26
H	12,10	12,32	11,98	12,13
O	2,71	2,32	2,77	2,61.

Das Ergebnis dieses Versuches ist also ein Körper mit allerdings sehr hohem Kohlenstoffgehalt, der aber doch nicht frei von Sauerstoff ist.

Andere Versuche, in dem Dammarharz das Vorhandensein eines reinen Kohlenwasserstoffs, welches ja der Natur des Harzes nach kaum vermutet werden kann, zu ermitteln, sollen später beschrieben werden.

Es wurde jetzt dazu übergegangen, Versuche anzustellen, ob es nicht möglich sei, aus dem Dammarharz einen Körper mit dem ausgesprochenen Charakter einer Säure zu isolieren.

Versuch I.

Dammarpulver wurde in eine konzentrierte weingeistige Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen und eine Stunde in einem Kolben mit Rückflufskühler erhitzt. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und diese Lösung mit Essigsäure übersättigt. Es trat nur eine geringe Trübung ein.

Versuch II.

Das Harzpulver wurde in eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen und eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Essigsäure keine Ausscheidung. Es wurde kein in Wasser lösliches Salz gebildet.

Dasselbe Resultat gab ein dritter Versuch mit einer 10proz. wässerigen Atzkalilösung.

Diese Versuche wurden nun in der Weise fortgesetzt, dafs allmählich mit der Konzentration der Lösungen zurückgegangen wurde. Da zeigte sich denn, dafs Ausscheidungen durch die Essigsäure in zunehmender Menge hervorgerufen wurden, die wohl nur von einer an das Alkali

gebunden gewesenen Harzsäure herrühren konnten. Dieselben gingen auf Zusatz von Alkali wieder in Lösung und wurden umgekehrt durch Säuren wieder abgeschieden. In diesem Verhalten war der Charakter einer Säure deutlich ausgeprägt und es wurde deshalb dieser Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Durch fortgesetzte Versuche, welche Lösung die geeignetste zur Aufnahme der Säure sei, hatte sich herausgestellt, dafs eine 4 bis 5proz. wässerige Lösung von Kaliumcarbonat die besten Ergebnisse lieferte und es wurde nun mit einer solchen die Bereitung einer gröfseren Menge der Säure begonnen.

1 kg des gepulverten Harzes wurde in etwa 3 kg einer Lösung, welche 5 Proz. kohlensaures Kali enthielt, eingetragen und 2 bis 3 Stunden in der Kochhitze unter Ersetzen des verdampfenden Wassers erhalten. Dann wurde filtriert und aus dem Filtrat die Harzsäure durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt (etwa sechsmal), bis keine Abscheidung mehr wahrzunehmen war.

Die ganze Menge der Harzsäure wurde dann durch anhaltendes Auswaschen vom Kaliumacetat befreit, durch Behandlung mit Alkohol, in welchem sie vollkommen löslich war, gereinigt und schliefslich bei 100° getrocknet.

Die zunächst ausgeführten Elementar-Analysen lieferten folgendes Resultat:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	72,47	72,56	72,29	72,44
H	10,75	11,16	11,01	10,97
O	16,78	16,28	16,70	16,58.

Es fragte sich nun, ob es möglich war, Verbindungen dieser Säure mit Metallen, die ja zur Charakterisierung derselben unbedingt notwendig waren, in reinem Zustande zu gewinnen. Da diese Körper sämtlich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen sind, mufs schon die Art ihrer Darstellung Gewähr für ihre Reinheit bieten, für ihre Reinheit insofern, als sie uns Gewifsheit gibt, dafs die Salze frei von überschüssiger Harzsäure oder überschüssiger Basis sind. Es ist dies eine Schwierigkeit, die von den Autoren früherer Arbeiten ganz übersehen wurde, so dafs der Wert ihrer Versuche in dieser Richtung vollständig in Frage gestellt wird.

Wenn z. B. Franchimont ein Kaliumsalz einfach so darstellt, dafs er Dammar oder den mit Alkohol daraus erhaltenen und als Säure angesprochenen Körper mit alkoholischem Kali digeriert und aus dieser alkoholischen Flüssigkeit das Salz mit Wasser ausfällt, so werden doch jedem berechtigte Zweifel an der Reinheit dieses Salzes aufsteigen.

Es ist doch mehr als wahrscheinlich, und ein Gegenbeweis kann kaum erbracht werden, dafs mit der Kaliumverbindung (wenn sich überhaupt eine im Niederschlage befindet) auch unzersetztes Harz mit ausgefällt wird.

Es wurde nun versucht, auf eine den oben gestellten Anforderungen entsprechende Weise zunächst Alkalisalze zu erhalten und aus diesen vielleicht Salze der Schwermetalle durch doppelte Umsetzung.

Da die harzsauren Alkalien weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung als Fällungen zu erhalten sind, so mufste versucht werden, sie durch Neutralisation zu gewinnen.

Es wurde ein Teil der Säure mit Wasser angeschüttelt und dann tropfenweise Ätzkalilösung bis zur neutralen Reaktion zugesetzt. Hier zeigte sich wieder eine Eigentümlichkeit der harzsauren Alkalien, die es sogar als unmöglich erscheinen liefs, sie in reinem Zustande darzustellen. Es ergab sich bei diesem Versuche, dafs die Alkalisalze dieser Harzsäure überhaupt nicht in neutraler Lösung bestehen können, sondern zur Lösung immer einen Überschufs an Alkali nötig haben. Versucht man eine durch überschüssiges Alkali bewirkte Lösung der Säure mit irgend einer Säure zu neutralisieren, so wird, noch ehe die neutrale Reaktion eingetreten ist, eine Fällung stattfinden, von welcher man nicht mit Sicherheit behaupten kann, ob sie reines Salz oder ein Gemisch desselben mit Säure ist. Da auch dieser Weg, reine Alkalisalze zu erhalten, versperrt war, wurde überhaupt davon abgestanden und versucht, Salze der Erdalkalien und Schwermetalle auf direktem Wege darzustellen.

Als erster Versuch wurde eine alkoholische Lösung der Säure mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Bleiacetat versetzt. Ein sofort eintretender reichlicher Niederschlag zeigte, dafs diese Methode mehr Aussicht auf Erfolg versprach. Da beide Lösungen mit einem Alkohol gleicher Konzentration bereitet waren, konnte ja der Niederschlag nur eine Bleiverbindung der Säure sein, und diese liefs sich leicht durch Waschen mit Alkohol rein erhalten.

Des weiteren wurden nun die essigsauren Salze der Erdalkalimetalle zu den Versuchen verwendet. Es zeigte sich bei diesen, dafs sie sich in ihrem Verhalten an die Alkalien anschlossen. Die Salze derselben mit der Harzsäure sind in Alkohol löslich. Mit Baryumacetat entstand zwar in ganz konzentrierter Lösung eine Fällung, die sich aber beim Verdünnen mit Alkohol auflöste. Mit Magnesiumacetat entstand ebenfalls kein Niederschlag. Es gaben also offenbar nur die Schwermetalle mit dieser Säure in Alkohol unlösliche Verbindungen. So wurden Blei-, Kupfer- und Zinksalz dargestellt und die beiden ersteren zu Molekularbestimmungen verwendet.

Nach einem vorausgegangenen qualitativen Nachweis der betreffenden Metalle in den Salzen wurde zu den quantitativen Bestimmungen übergegangen. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Bleisalz.

	I.	II.	III.	Mittel.
PbO	42,35	42,45	42,56	42,45.

Kupfersalz.

	I.	II.	III.	Mittel.
CuO	22,14	22,06	22,26	22,15.

Um die Überzeugung zu haben, dafs auch die Säure als solche in die Verbindung übergegangen war, wurde noch eine Elementar-Analyse des Bleisalzes ausgeführt. Dieselbe fiel ganz zufriedenstellend aus, ergab für PbO den Wert III (42,56) und für die Säure C = 72,0 Proz., H = 10,36 Proz.

Es fragte sich nun, wenn den Salzen der Charakter konstanter Verbindungen zugesprochen werden sollte, ob die erhaltenen Werte für Pb und Cu im Verhältnis des Atomgewichts der Metalle zur Elementar-Zusammensetzung der Säure übereinstimmten. Auch hier wurden bei der nun folgenden Berechnung der Molekulargröfse Resultate erhalten, die einen Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze nicht mehr zuliefsen.

Nach der Elementar-Analyse erhält die Säure genau die empirische Formel $C_6H_{11}O$.

Zufolge der erhaltenen Resultate sind:

In 100 Teilen Pb-Salz:

Säure	PbO	Pb
57,55	42,45	39,40.

In 100 Teilen Cu-Salz:

Säure	CuO	Cu
77,85	22,15	17,68.

Auf 100 Teile Säure kommen demnach:

Pb 68,46 Cu 22,71.

Danach ist die Zusammensetzung der Salze folgende:

C	H	O	Metall
72,44	10,97	16,58	68,46 Pb
72,44	10,95	16,58	22,71 Cu,

aus welcher sich die Molekulargröfse berechnet, wie folgt:

	Bleisalz:	Kupfersalz:
	× 3	× 3
C	6 = 18	6 = 18
H	11 = 33	11 = 33
O	1 = 3	1 = 3
Met.	0,33 = 0,99 = 1	0,359 = 1,077.

Vorstehende Tabelle zeigt, dafs die gefundenen Werte für Cu und Pb übereinstimmend die dreifache Gröfse der einfachen Formel verlangen. Vergleicht man die nach den Formeln $C_{18}H_{31}O_3Pb$ und $C_{18}H_{31}O_3Cu$ (nach welchen man sich 2 H durch Metall ersetzt denkt) berechneten Werthe für Cu und Pb mit den gefundenen, so erhält man:

Berechnet:

Cu 17,69 Pb 41,23.

Gefunden:

Cu 17,68 Pb 39,40.

Nach vorstehenden Ergebnissen besteht also kein Zweifel mehr, dafs in dem Dammarharz eine zweibasische Säure von der Formel $C_{18}H_{33}O_3$ sich findet. Von Versuchen, den Charakter des Sauerstoffatomes, welches an (nicht durch Metalle ersetzbaren) Wasserstoff gebunden ist, durch Substitutionsversuche näher zu erforschen, mufste wegen Mangel an Material vorläufig abgesehen werden.

Die Säure, welche nur zu ca. 1 Proz. im Dammarharz vorhanden ist, stellt zerrieben ein gelbliches geruchloses Pulver dar. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Ihre Lösungen röten Lackmuspapier. Sie ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar und vermag nicht, aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisieren. Sie

bildet mit den Alkalien in alkalischem Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Ihre mit Erdalkalien gebildeten Salze sind in Alkohol löslich und nur die Salze der Schwermetalle sind weder in Wasser, noch in Alkohol oder Äther löslich.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung trat nun zunächst die Frage in den Vordergrund, welcher Natur der nach dem Ausziehen der Säure verbliebene Rückstand sei. Derselbe wurde in folgender Weise weiter behandelt:

Nach sorgfältigem Auswaschen mit heifsem Wasser wurde der in Alkohol lösliche Theil vollständig ausgezogen (bis eine Probe ergab, dafs nichts mehr in Lösung ging). Was hierbei noch ungelöst blieb, wurde durch Lösen in Benzol, Filtrieren und Eindampfen von Unreinigkeiten befreit. Beide Produkte wurden dann bei 100° vollständig getrocknet.

Der durch Alkohol ausgezogene Teil des Rückstandes stellte ein gelbes Harz dar, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur erweichte und sich in der Kälte zu einem gelblich-weifsen Pulver zerreiben liefs. Seine Schmelztemperatur liegt schon bei 61°. Die Elementar-Zusammensetzung geht aus folgenden Bestimmungen hervor:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	78,56	78,32	78,35	78,41
H	11,62	11,85	12,05	11,84
O	9,82	9,83	9,60	9,75.

Die Frage nun, ob dieser Körper nur eine chemische Verbindung oder ein Gemenge darstellte, mufste vorläufig unerörtert bleiben, denn dafs er sich mit Hilfe von Lösungsmitteln nicht weiter zerlegen liefs, konnte nicht als genügender Beweis für seine einheitliche Zusammensetzung angesehen werden.

Von Wichtigkeit aber war es, festzustellen, in welcher Eigenschaft der Sauerstoff in dem Produkt vorhanden war; ob ihm ein säurebildender Einflufs zukam oder ob er in Form von Alkoholgruppen darin sich befand.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Verhalten des Körpers gegen Basen studiert und zuerst ein Versuch angestellt, bei welchem zugleich eine schon auf Seite 10 erwähnte und noch der Erörterung bedürftige Frage ihre Erledigung finden konnte. Es wurde dasselbe Experiment ausgeführt, welches Franchimont in Anwendung brachte, um sein Kaliumsalz darzustellen. Etwa 10 g des Körpers wurden mit einer

5proz. alkoholischen Ätzkalilösung vier Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, dann Wasser zugesetzt und der Niederschlag auf dem Filter gesammelt; das Filtrat wurde zur späteren Untersuchung bei Seite gestellt.

Vor allem wurde bei der ferneren Behandlung des Niederschlags auf das Auswaschen die gröfste Sorgfalt verwendet, da das schmelzende Harz beim Erkalten die Flüssigkeit einschliefst und zähe zurückhält. Der Niederschlag wurde deshalb auf dem Dampfbade mehrmals mit Wasser ausgezogen, bis keine alkalische Reaktion mehr zu bemerken war, dann getrocknet und zerrieben und in diesem Zustande nochmals auf dem Filter gut ausgewaschen. Er wurde nun getrocknet und dann in vorschriftsmäfsiger Weise verascht. Bei Untersuchung der Asche bestätigte sich die bereits Seite 10 ausgesprochene Vermutung, dafs mit dem Niederschlag möglicherweise überhaupt kein Kaliumsalz ausfalle, vollständig. Es fand sich in derselben Calcium (vom ursprünglichen Harz herrührend), Kalium aber nicht. War somit auch die Annahme widerlegt, dafs der Niederschlag ganz oder zum Teil aus einer Kaliumverbindung bestehe, so stand damit noch lange nicht fest, dafs beim Behandeln dieses Körpers mit alkoholischem Kali überhaupt kein Salz gebildet werde. Viel eher als im Niederschlag konnte sich dasselbe im Filtrate befinden.

Aber auch hier stellte sich heraus, da beim Übersättigen dieser Flüssigkeit mit Säuren absolut keine Ausscheidung zu bemerken war (herrührend von einer in Freiheit gesetzten Harzsäure), dafs eine Salzbildung nicht stattgefunden hatte.

Auch die zur Vergewisserung noch einmal angewendete Behandlung mit einer 5proz. Lösung von Kaliumcarbonat, welche ja zur Darstellung der vorn beschriebenen Säure gedient hatte, schlofs sich in ihrem Ergebnis dem vorhergehenden an. Mit Alkali ging also der Körper keine Verbindungen ein.

Danach liefs sich zwar kaum erwarten, dafs er gegen Schwermetalle und alkalische Erden ein anderes Verhalten zeigen werde, jedoch wurden auch diese Versuche ausgeführt.

Die alkoholische Lösung des Körpers wurde mit den ebenfalls alkoholischen Lösungen der essigsauren Salze der Erdalkali- und Schwermetalle versetzt (ganz so, wie vorn bei der Säure verfahren wurde).

In keinem Falle war ein Niederschlag zu bemerken.

Aus allen diesen Versuchen kann man demnach mit Sicherheit den Schluſs ziehen, daſs der in Alkohol lösliche Teil des Harzes nicht als Säure bezeichnet werden kann. Es geht aufserdem aus ihnen hervor, daſs die Verseifbarkeit des Dammarharzes mit Alkalien keine so umfangreiche ist, als man anzunehmen geneigt ist, da ja die durch Alkalien ausgezogene Harzsäure nur einen sehr geringen Teil (1 Proz.) des ganzen Harzes ausmacht.

Ein weiterer Aufschluſs über den Charakter des Sauerstoffs in dem durch Alkohol ausgezogenen Produkte war von den sich hieran reihenden Versuchen, Acetylgruppen in den Körper einzuführen und die Anzahl derselben zu bestimmen, zu erwarten.

Etwa 10 g des feingepulverten Materials wurden mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine heftige Reaktion ein und es fand vollständige Lösung statt. Durch Eingieſsen der Lösung in Wasser wurde die Acetylverbindung als braune, feste, zerreibliche Masse ausgeschieden. Dieselbe wurde durch Auswaschen, Reinigen mit Alkohol und Trocknen bei 100° in reinem Zustande erhalten und konnte so zur Bestimmung der aufgenommenen Acetylgruppen verwendet werden. Es geschah dies durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Titrieren des verbrauchten Ätzkalis.

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und zu jeder genau 1,000 g der Verbindung genommen. Die Verseifung geschah mit 10 g einer alkoholischen Kalilauge, von welcher 1 g einem Kubikcentimeter Normal-Salzsäure entsprach, und wurde nach vierstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade als vollendet betrachtet. Die Masse wurde mit Wasser auf dem Dampfbade so oft extrahiert, bis der letzte Auszug keine alkalische Reaktion mehr zeigte, und die vereinigten Auszüge mit 10 ccm Normal-Salzsäure versetzt. Die jetzt zum Titrieren der überschüssigen Salzsäure nötige Menge KOH muſste direkt den Verbrauch desselben zur Bindung der Acetylgruppen angeben.

Es wurden verbraucht:

bei Bestimmung 1 = 23,3 ccm
„ „ 2 = 23,7 ccm
} $^1/_{10}$-Normal-KOH.

Mittel = 23,5 ccm.

Die Berechnung ist nun folgende: In 23,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge ist enthalten 0,131 KOH. Die entsprechende Menge $CH_3\,CO$,

welche also in 1 g der Verbindung enthalten war, ist demnach 0,103, oder **10,3** Proz.

Mit diesem Prozentgehalt wurde nun derjenige verglichen, welcher durch Berechnung gefunden wird, unter der Annahme, dafs sämtlicher Sauerstoff an ersetzbare Wasseratome gebunden ist.

Aus der Elementar-Analyse des ursprünglichen Körpers würde die Formel:

$$C_{22}H_{40}O_2$$

abzuleiten sein und für die Acetylverbindung die Formel

$$C_{22}H_{38}\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}.$$

Molekulargewicht der letzteren = 420.

Molekulargewicht von $2(CH_3CO) = 86$.

Hieraus berechnet sich unter oben erwähnter Annahme die Menge CH_3CO in der Verbindung zu

20.05 Proz.

Ein Vergleich ergibt, dafs die gefundene Menge mit ziemlicher Genauigkeit mit der Hälfte der berechneten übereinstimmt.

Somit ist nur die Hälfte des in dem Körper enthaltenen Sauerstoffs in Form von Alkoholgruppen darin vorhanden. In welcher Form der andere Teil darin enthalten ist, entzog sich vorläufig der Untersuchung.

Der in Alkohol lösliche Teil des Dammarharzes stellt demnach einen sauerstoffhaltigen Körper dar, der zum Teil einen alkoholartigen Charakter, nicht aber den einer Säure trägt.

Was nun den Teil des Harzes betrifft, welcher bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst geblieben war, so stellte derselbe ein weifses, sprödes, leicht zu einem feinen Pulver zerreibliches Harz dar, dessen Schmelzpunkt sich nach drei übereinstimmenden Bestimmungen zwischen 144° und 145° befand. Seine Elementar-Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	85,84	85,96	86,06	85,95
H	12,12	12,36	12,43	12,30
O	2,04	1,68	1,51	1,75.

Die mit diesem Körper angestellten Versuche waren, da ja der Sauerstoffgehalt ein äufserst geringer ist, im wesentlichen darauf gerichtet, eine sauerstofffreie Verbindung daraus zu erhalten.

Beim Lösen in Petroläther stellte sich heraus, dafs ein kleiner Rückstand blieb. Es wurde deshalb filtriert und das erhaltene Produkt bezüglich seiner Elementar-Zusammensetzung untersucht. Es ergaben sich im wesentlichen dieselben Verhältnisse.

Bei einem zweiten Versuche wurde zunächst ein vollständig von sauerstoffhaltigen Körpern freier Petroläther durch Behandlung mit metallischem Natrium hergestellt. In diesem wurde dann das Harzpulver gelöst und beobachtet, ob diese Lösung beim Hinzufügen von metallischem Natrium (in kleinen blanken Stückchen) eine Reaktion erkennen liefs. Das war nicht der Fall, die Natriumstücke blieben vollkommen metallglänzend und eine zum Überflufs vorgenommene Verbrennung bestätigte auch, dafs mit dem Körper keine Veränderung vorgegangen war.

Bei einem letzten Versuche wurde dieser Harzbestandteil nochmals einer Behandlung mit konzentrierter Ätzkalilösung unterworfen. Das Filtrat gab auf Säurezusatz keine Ausscheidung und auch hier schlofs sich das Resultat der Elementar-Analysen vollständig denen der anderen Versuche an.

Die Ergebnisse aller dieser Experimente, welche sowohl mit ursprünglichem Harze als auch mit dem nach Ausziehen der Säure verbliebenen Rückstande gemacht wurden, sprechen also gegen die Existenz eines reinen Kohlenwasserstoffs im Dammarharz. Im übrigen zeigt sich der in Alkohol unlösliche, sauerstoffarme Teil des Dammarharzes, wie aus den vorhergehenden Experimenten hervorgeht, gegen chemische Agentien, welche ihn nicht vollkommen zersetzen, ziemlich indifferent und ohne ausgeprägte chemische Eigenschaften, welche ihn in irgend eine Klasse von Verbindungen verwiesen.

Zum Schlufs wurden nun noch die durch Einwirkung verschiedener Agentien entstehenden Zersetzungsprodukte des Harzes einer Betrachtung unterzogen.

Es wurden zunächst die durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entstehenden Produkte in verschiedenen Stadien der Einwirkung untersucht. Es konnte nur die Bildung von Oxalsäure in ziemlicher

Menge nachgewiesen werden. Pikrinsäure, überhaupt Nitrokörper, waren in keinem Falle zu beobachten.

Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde in der Weise ausgeführt, dafs das in einer verdünnten Ätzkalilösung suspendierte Harzpulver nach und nach unter Erwärmen mit einer nicht zu konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt wurde, bis die Reaktion beendet war. Aus dem Filtrate schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in grofser Menge eine Harzsäure aus, welche nach den Elementaranalysen einen wesentlich höheren Sauerstoffgehalt zeigte und deren Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{38}O_6$ entsprach. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 120°.

Es folgte jetzt eine trockene Destillation des Harzes. Bei dieser bildete sich in reichlicher Menge ein grünes, fluorescierendes Öl, dessen Hauptmenge zwischen 200 bis 250° überging, welches aber keine konstant siedende Fraktion lieferte.

Die elementare Zusammensetzung desselben war

$$C = 84{,}95,\ H = 11{,}63,\ O = 3{,}42.$$

Das mit dem Öl geschüttelte Wasser zeigte saure Reaktion. Es wurde neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. — Geruch nach Buttersäure.

Die trockene Destillation mit Zinkstaub lieferte ebenfalls ein fluorescierendes Harzöl und aufserdem in reichlicher Menge ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Das letztere wurde bei der Untersuchung als Methan erkannt.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich folgendermafsen feststellen:

Eine Säure ist in dem Dammarharz, entgegen früheren Anschauungen und Untersuchungen, in nur geringer Menge (1 Proz.) vorhanden. Dieselbe entspricht der Formel

$$C_{18}H_{33}O_3$$

und ist, da nur zwei Wasserstoffatome duch Basen ersetzt werden können, eine zweibasische.

Den übrigen Bestandteilen des Harzes, von denen der in Alkohol unlösliche Teil ca. 40 Proz., der in Alkohol lösliche ca. 60 Proz. aus-

macht, kann, ebenfalls früheren Anschauungen entgegen, kein bestimmter chemischer Charakter, am wenigsten, nach dem Verhalten den Basen gegenüber, der von Säuren zugesprochen werden. Dem in Alkohol löslichen Teil des Harzes darf vorläufig die Molekularformel $C_{20}H_{42}O_2$ gegeben werden, in welcher ein Alkoholhydroxyl anzunehmen ist. Schmelzpunkt 61°.

Die Anwesenheit eines reinen Kohlenwasserstoffs mufs nach allen angestellten Versuchen in den jetzt im Handel befindlichen Sorten des Dammarharzes verneint werden. Der in Alkohol unlösliche Teil des Harzes ist nicht sauerstofffrei, besitzt den Schmelzpunkt 144 bis 145°.